

## PUESTA A PUNTO DEL MICROANÁLISIS EDX CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN ZEISS EM 10C

A.López Galindo (\*), E.Fernández Segura (\*\*), A.Sánchez Navas (\*),  
M.J.Martínez Guerrero (\*\*) y M.Ortega Huertas (\*)

(\*) Dpto. Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. C.S.I.C. Universidad. 18071 GRANADA.

(\*\*) Servicio de Microscopía Electrónica de los Servicios Técnicos de la Universidad. Edif. Mecenaz. 18071 GRANADA.

### RESUMEN

La Microscopía Electrónica de Transmisión permite determinar la composición química, tanto cualitativa como cuantitativa, de partículas de reducido tamaño —del orden de  $1\ \mu$ — o de zonas limitadas de éstas —unas decenas de Å—. En este trabajo se describen detalladamente los sistemas de preparación de muestras, en polvo y mediante adelgazador iónico, así como las condiciones instrumentales más adecuadas para la optimización del microanálisis en un equipo ZEISS EM 10C. Igualmente se detallan los factores de proporcionalidad que deben ser empleados para el cálculo de la composición química de un mineral y las operaciones que han de realizarse para la cuantificación de los diversos elementos químicos.

**Palabras clave:** Microscopía Electrónica de Transmisión, condiciones instrumentales, microanálisis químico, factores de proporcionalidad, silicatos.

### ABSTRACT

The Transmission Electron Microscope may be used in the TEM mode for the qualitative and quantitative chemical analysis of particles as small as  $1\ \mu$  and, using the STEM mode, down to some tens of Å. This work affords a complete description of sample preparation, both powder and ion milling, and also the best instrument settings for carrying out the microanalysis, using a Zeiss EM 10C microscope. The proportionality factors that should be taken into account in calculating the chemical composition of the mineral are given, together with the correct methods for quantifying the various chemical elements present.

**Key words:** Transmission Electron Microscopy, instrumental conditions, proportionality factors, chemical microanalysis, silicates.

López Galindo, A., Fernández Segura, E., Sánchez Navas, A., Martínez Guerrero, M.J. y Ortega Huertas, M. (1989): Puesta a punto del microanálisis EDX con el Microscopio Electrónico de Transmisión Zeiss EM 10C. *Rev. Soc. Geol. España*, 2: 153-159

López Galindo, A., Fernández Segura, E., Sánchez Navas, A., Martínez Guerrero, M.J. and Ortega Huertas, M. (1989): Adaptation of EDX microanalysis to a Zeiss EM 10C Transmission Electron Microscope. *Rev. Soc. Geol. España*, 2: 153-159

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas con el que se enfrenta un Investigador de partículas de pequeño tamaño ( $<2\ \mu$ , como es el caso de las arcillas y otros materiales afines) es el poder caracterizarlas químicamente, tanto cualitativa como cuantitativamente. Este tipo de problema es ahora abordable con la ayuda de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), gracias a la cual es posible observar y estudiar zonas de sólo unas pocas decenas de Å de diámetro.

Efectivamente, una de las señales que se generan cuando un haz de electrones altamente acelerados in-

cide sobre una partícula son rayos X característicos de los elementos presentes en la misma. Este hecho es particularmente interesante, pues dichos rayos se producen cuando se excita la muestra con la misma energía e intensidad que las adecuadas para formar la imagen de la partícula.

Por este motivo, numerosos equipos de Investigadores (Chandler, 1977; Faulkner *et al.*, 1977; Goldstein *et al.*, 1977; Hrun *et al.*, 1979; Champness *et al.*, 1981; Williams, 1982, etc.) han estudiado durante los últimos años esta interacción electrones-materia, gracias a lo cual se han conseguido importantes avances en el diseño de detectores, amplificadores y analizadores de los

rayos X y en el establecimiento de las condiciones instrumentales más adecuadas de trabajo (básicamente kilovoltaje, cuentas/segundo, tiempo de adquisición, tamaño del spot mínimo, etc.).

Los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada disponen, en la actualidad, de un microscopio Zeiss EM 10C que incorpora la posibilidad de efectuar microanálisis mediante espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (modelo Kevex 8000). De esta forma, es posible obtener datos analíticos de partículas de unas 2 micras de diámetro en modo TEM y, teóricamente, de zonas tan pequeñas como 20 Å en modo STEM (imagen de transmisión construida mediante barrido con el haz de electrones).

En esta nota se recoge la metodología empleada para la puesta a punto del microanálisis en este microscopio, así como las precauciones que el usuario ha de tener y las limitaciones que este método de trabajo posee.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

El detector de radiación X consiste, esencialmente, en un cristal semiconductor (diodo de silicio-litio) situado en un ángulo de 45° respecto a la muestra y a una distancia horizontal variable entre 12 y 40 mm.

La resolución espectral del sistema es de 150 eV, pudiéndose analizar elementos a partir del número atómico 11 (Na), con límites de detección de aproximadamente 10 E-18 gr.

El microanálisis por EDX se puede efectuar alternativamente en los modos TEM, SEM y STEM, integrados en el mismo equipo. El microscopio incorpora en la columna, además del detector de Rayos X, un detector de electrones transmitidos (para la imagen STEM) y otro de electrones secundarios (para la imagen SEM) y la posibilidad del cambio del sistema de iluminación de la microscopía TEM (dos lentes condensadoras) a la microscopía SEM/STEM (3 lentes condensadoras, donde la lente objetivo se convierte en tercer condensador), además del sistema de lentes deflectoras para el barrido del haz sobre la preparación.

El tipo de microanálisis que se realiza puede variar en función de las propiedades específicas de la muestra y de los parámetros técnicos variables seleccionados en el microscopio que redundan en el tipo y cantidad de radiación X emitida por la muestra. Algunos de estos parámetros son:

- Potencial de aceleración, regulable en pasos de 20-40-60-80 y 100 KV.
- Corriente de haz, regulable en cinco pasos y con valores (en  $\mu\text{A}$ ) diferentes según el potencial de aceleración seleccionado.
- Lentes condensadoras (fuerza de condensación del haz, o spot-size mínimo) variable según condiciones de modo TEM o SEM/STEM. En el primer modo se consigue irradiar áreas comprendidas entre 12  $\mu\text{m}$  y 0.75  $\mu\text{m}$  (en valores teóricos, según el voltaje seleccionado). En modo SEM/STEM, al poseer

otra lente condensadora adicional, se pueden conseguir áreas mínimas de decenas de Å (véanse, a este respecto, los tamaños de sonda obtenibles en la tabla II)

— Aperturas de condensador, con tres posiciones intercambiables (y sustituibles) y variaciones de diámetro desde 400 hasta 20  $\mu\text{m}$ .

TABLA I

Na:	4.45	Ca:	0.85
Mg:	2.05	Ti:	0.81
Al:	1.19	Mn:	0.73
Si:	1	Fe:	0.75
K:	0.94		

Tabla I. Factores de proporcionalidad recomendados para el equipo ZEISS EM 10C a 100 KV.

TABLA II

Sonda (en Å)	Paso en condensador 1	Paso en condensador 2	Diámetro (en $\mu\text{m}$ ) de la apertura de condensador
500	3	2	100
200	3	4	20
100	4	14	40
50	5	22	30
20	5	31	50

Tabla II. Condiciones de trabajo óptimas para conseguir sondas pequeñas en modo STEM.

## 3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Básicamente existen tres formas de preparar una muestra para su estudio químico con el microscopio, dependiendo del tamaño inicial de la partícula a analizar, de la coherencia del material y del problema específico a investigar.

### 3.1. En polvo.

Es la técnica más habitual. Unos pocos mg de muestra se dispersan en agua destilada mediante el empleo durante 15 minutos de ultrasonidos. Posteriormente se deposita una gota, muy poco concentrada, de esta suspensión en una rejilla (da buen resultado una de 300 mallas, como se aprecia en la figura 1). (1). En todo este proceso han de extremarse las precauciones para no contaminar la muestra.

Otra cuestión importante es la naturaleza de la rejilla. En efecto, la utilización de rejillas standard de cobre implica la generación de importantes líneas características de este elemento en el espectro final, lo que

(1) La rejilla ha de llevar una película de carbono como soporte.

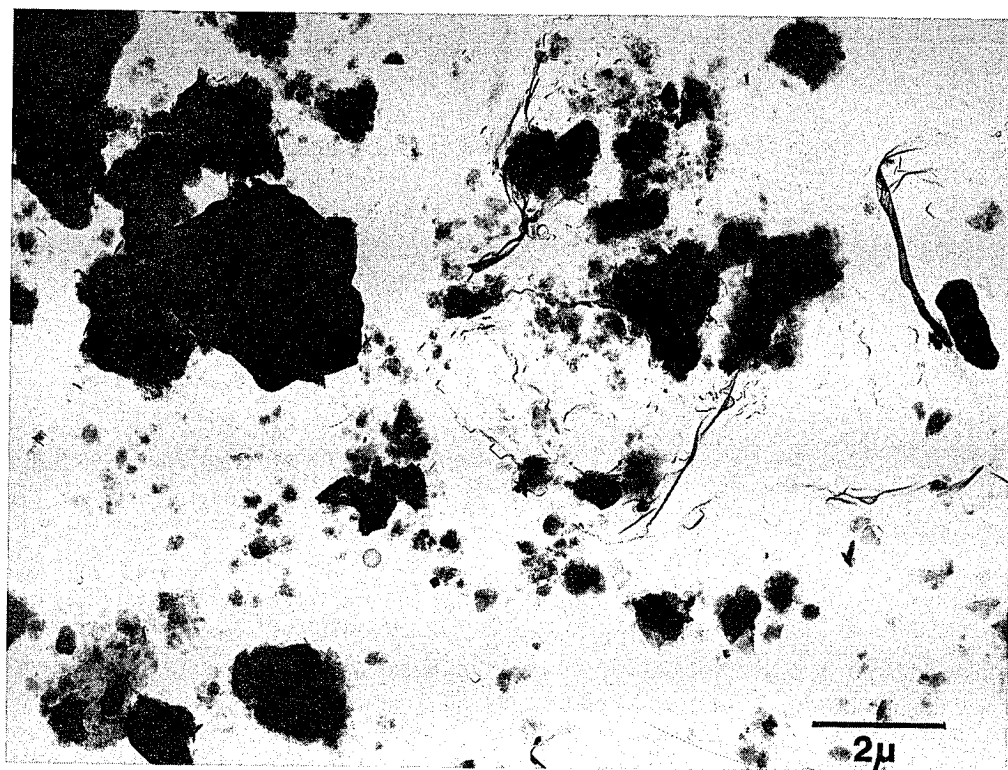


Fig. 1.-Aspecto general de sedimentos en TEM.  
Fig. 1-General view of sediments in TEM. Bar = 2 μ.

supone dos inconvenientes: la interferencia de la línea  $L \alpha$  Cu con la  $K \alpha$  Na y el incremento del fondo del espectro, que puede enmascarar otros elementos presentes en pequeña cantidad.

Por ello, es recomendable el empleo de rejillas constituídas por elementos más ligeros (en concreto, rejillas de Be y de nylon), que evitan este problema. La carestía de las primeras las inutilizan como rejilla rutinaria de trabajo y, en el caso del nylon, su particular disposición del reticulado (ver figura 2) hace que éste actúe de escudo del detector de rayos X cuando se analizan partículas situadas próximas a algún hilo de nylon.

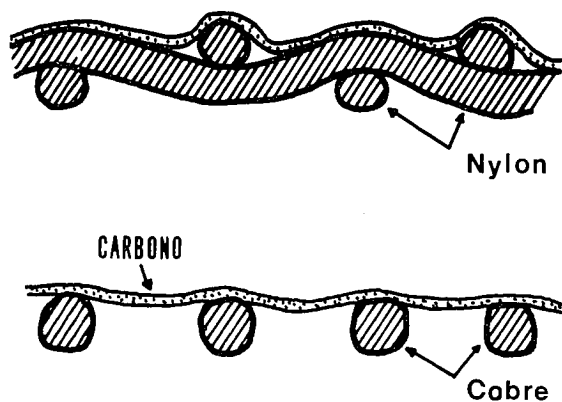


Fig. 2.-Cortes transversales de rejillas de nylon (a) y de cobre (b) (tomado de Goodhew y Chescoe, 1980).

Fig. 2.-Transversal sections of nylon (a) and copper (b) mesh (from Goodhew and Chescoe, 1980).

### 3.2. Adelgazador iónico.

Esta modalidad es apropiada para partículas de tamaño superior a 50 μ obtenidas a partir de una sección delgada (preparada por medios mecánicos) del material a estudiar. Permite seleccionar previamente un grano concreto, con una orientación aproximada, y es especialmente adecuada para el trabajo de alta resolución (HR). Debemos precisar, no obstante, que en este microscopio no puede efectuarse de forma simultánea la adquisición de datos analíticos y estructurales.

El adelgazamiento iónico de las muestras se efectúa con un equipo de bombardeo iónico modelo Gatan Dual Ion Milling. Sobre el grano seleccionado en la lámina delgada se sitúa un aro de cobre (el orificio es de diámetro y forma variable) que se adhiere a éste utilizando un pegamento de cianoacrilato o similar. Con la ayuda de un punzón muy fino se aísla la zona seleccionada y, mediante calentamiento posterior, se separa de la lámina delgada. El aro de Cu y la muestra en él contenida se colocan en una torreta giratoria del adelgazador, donde dos haces de iones de argón van retirando paulatinamente material de la parte superior e inferior del conjunto aro-muestra (figura 3).

Las condiciones instrumentales de adelgazamiento son las siguientes:

Voltaje	$\alpha$	tiempo
5 Kv	20°	Hasta aparición primer orificio
3 Kv	15°	2 horas
2 Kv	12°	1 hora

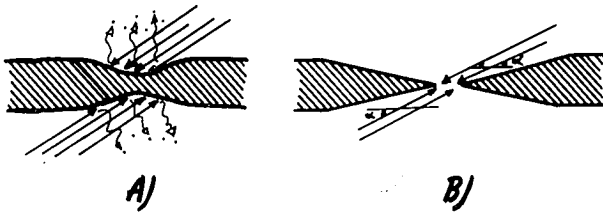


Fig. 3.-Esquema de funcionamiento del adelgazador iónico. A y B: etapas sucesivas.  $\alpha$  = ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

Fig. 3.-Scheme of the Ion Milling in process. A and B: successive stages;  $\alpha$  = angle of incidence of the ion beam.

### 3.3. Ultramicrotomo

Es una técnica especialmente destinada al estudio analítico-estructural de los filosilicatos y, más concretamente, de los minerales de la arcilla.

La fracción menor de 2 micras se embebe en una resina según el método descrito por Eberhart y Tricky (1972). Para ello se deshidratan diez miligramos de muestra con óxido de propileno y se mezclan con una resina de baja viscosidad (60 cps) (Spurr, 1969). La mezcla se dispersa y se deja sedimentar uno o dos días, consiguiendo con ello la orientación de las partículas de arcilla. Su polimerización se consigue a una temperatura de 65° C. Finalmente se obtienen los cortes de 400 a 500 Å perpendicularmente al apilamiento de las par-

tículas planares, mediante un ultramicrotomo dotado de cuchilla de diamante.

Las imágenes obtenidas con el empleo de esta técnica son similares a la mostrada en la figura 4.

En todos los sistemas de preparación la muestra debe ser cubierta con una fina película de carbono (de unos 100 Å de espesor) para garantizar la conductividad eléctrica y térmica.

## 4. OPTIMIZACIÓN DEL MICROANÁLISIS

Diversos equipos de trabajo (Goldstein *et al.*, 1977; Hrun *et al.*, 1979; Champness *et al.*, 1981; Williams, 1982; etc.) resaltan la importancia de optimizar las condiciones instrumentales para garantizar la bondad del análisis y la reproducibilidad de los datos.

La primera precaución que se debe tener es la eliminación de la mayor parte de los rayos X generados en la parte alta del microscopio (entre el Wehnelt y los condensadores 1 y 2). Por ello, se seleccionará un diafragma de apertura de condensador pequeño (100 micras va bien) con el que se eliminan los haces de electrones más inclinados. El empleo de esta apertura y de un diafragma Top Hat (grueso) son elementos que mejoran ostensiblemente los resultados analíticos. De esta forma, las cuentas detectadas si se focaliza el haz de electrones sobre la película de C han de ser del orden de 20-40 cada segundo.

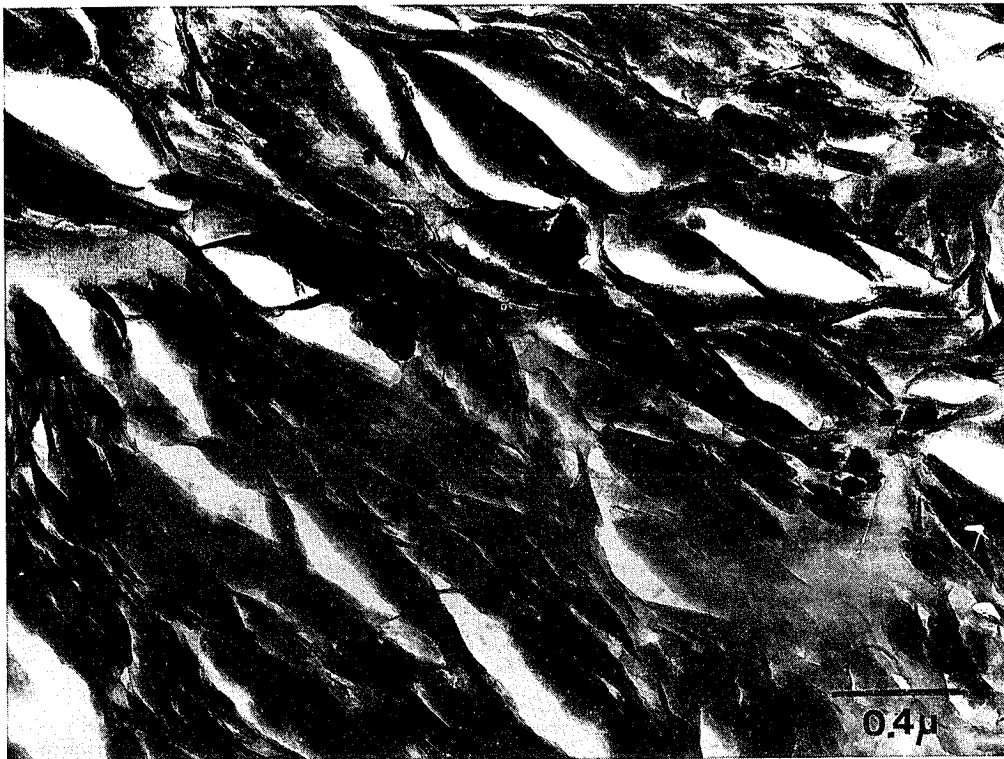


Fig. 4.-Corte mediante ultramicrotomo de arcillas orientadas.

Fig. 4.-Ultrasectiioning of oriented clay minerals with diamond knife ultramicrotome.

En relación con el portamuestras, debemos señalar la conveniencia de que esté provisto de una cápsula protectora de Be-C para eliminar, en lo posible, las señales de Cu, Zn y Ni debidas a la presencia de estos elementos en la aleación empleada en su fabricación.

Hemos comprobado que, para el microscopio Zeiss EM 10C, las condiciones de trabajo óptimas de los parámetros cuentas/segundo, tiempo muerto y tiempo de adquisición son, respectivamente, las siguientes: entre 1500 y 3000 c/s, 10-15% y 90-100 seg. Estas cifras han sido obtenidas tras numerosos análisis sobre diversos minerales standard y coinciden aceptablemente con las sugeridas para otros equipos analíticos (cf. Williams, 1982).

## 5. CÁLCULO DE LOS FACTORES DE PROPORCIONALIDAD.

Es bien conocida la necesidad de calcular las constantes que relacionan el porcentaje de un elemento químico presente en una muestra con la intensidad de sus líneas características de R-X (Lorimer *et al.*, 1977; Champness *et al.*, 1981; Gordon *et al.*, 1981; Isaacs *et al.*, 1981; Schreiber y Wims, 1981; Mellini y Menechini, 1985). Estas constantes, denominadas factores de proporcionalidad, pueden deducirse de forma relativamente sencilla a partir de la ecuación de Cliff y Lorimer (1975):

$$Na/Nb = Jab (Ia/Ib)$$

en donde Na = concentración del elemento *a* expresada en número de átomos; Ia = intensidad de la línea característica del elemento *a* y Jab = factor de proporcionalidad.

En nuestro caso hemos calculado estos factores para diversos elementos químicos presentes en silicatos, empleando para ello los mismos minerales standard utilizados para la determinación de los factores de Mellini y Menechini (1985) que nos fueron amablemente suministrados por el Prof. M. Mellini.

Realizados los cálculos, se ha constatado la validez para el microscopio Zeiss EM 10C y detector KEVEX 8000 de los factores de proporcionalidad establecidos por Mellini y Menechini (*op. cit.*) para los elementos Al, K, Ca, Ti, Mn y Fe, resultando diferentes los correspondientes a Na y Mg, debido a la diferente absorción de la ventana del detector sobre los elementos más ligeros. La tabla I recoge los factores recomendados para 100 KV.

En la figura 5 se indica la relación entre los factores de proporcionalidad (FP) y el número atómico (Z) de los elementos. Esta curva es característica para cada Microscopio Electrónico, cada potencial de excitación y cada detector. Los factores de proporcionalidad de otros elementos químicos tales como S, V y Cr pue-

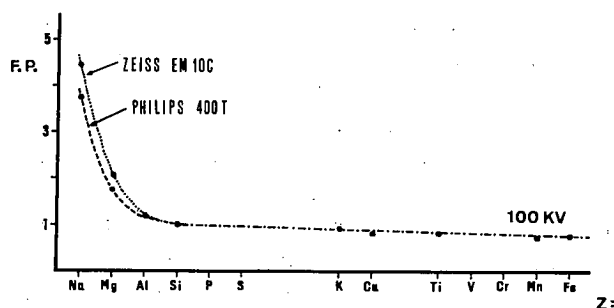


Fig. 5.-Relación entre número atómico (Z) y factor de proporcionalidad (FP) para dos microscopios electrónicos (medidas efectuadas a 100 KV).

Fig. 5.-Relationship between atomic number (Z) and Proportionality factors (FP) at 100 KV for the Philips 400T and Zeiss EM 10C TEM.

den extrapolarse a partir de dicha curva.

## 6. REALIZACIÓN DEL MICROANÁLISIS

### A) Selección de las partículas adecuadas

En principio, cualquier partícula visible en la rejilla puede ser analizada. No obstante, con objeto de minimizar los efectos de absorción y fluorescencia, conviene elegir aquellas de un grosor menor o las partes más finas (generalmente las más externas) de partículas de mayor espesor. Como regla general, ésta debe ser tal que permita obtener una figura visible de difracción de electrones. Una forma rápida de comprobación del espesor de la partícula seleccionada se consigue, en modo STEM, mediante el análisis del contraste.

Igualmente, ha de evitarse el analizar partículas superpuestas, dado que en tal caso no se tiene seguridad sobre la procedencia de los rayos X y probablemente se analizan fases mixtas.

Por otra parte, debe hacerse hincapié en la no conveniencia de efectuar microanálisis sobre partículas próximas al enrejado de la rejilla, debido al efecto "escudo" que éste ejerce sobre el detector y la interferencia —ya citada— del Cu en el análisis. Este hecho es particularmente molesto en modo TEM, pues el spot mínimo de análisis es de  $1\mu$ . En modo STEM la interferencia es menor, ya que se trabaja con sondas de 500 Å o incluso más finas.

Para finalizar este apartado, debemos indicar que si la partícula problema está, por necesidad de orientación de la misma, montada en el portamuestras goniométrico (caso bastante usual si se trabaja con muestras adelgazadas para estudios de alta resolución) el microanálisis no es posible.

### B) Posibilidades y limitaciones de los modos TEM y STEM.

Una de las grandes limitaciones de la realización de microanálisis EDX en modo TEM en este equipo es

la imposibilidad de obtener una buena resolución espacial en el análisis, por lo que hay que seleccionar áreas de análisis relativamente grandes (= 1 μ). Sin embargo, esta cuestión puede ser subsanada en parte por la posibilidad de analizar en modo STEM sin necesidad de cambiar de portamuestras, obteniéndose una resolución espacial de decenas de Å. Se debe indicar, no obstante, que si se trabaja a grandes aumentos, este paso es bastante complicado pues se produce una deriva importante de la muestra.

En resumen, el modo TEM posee mejor resolución de imágenes (3.4 Å) y peor resolución de análisis (1 μ), al contrario que el modo STEM, para el cual las cifras de resolución son, respectivamente, 50 Å y hasta 20 Å (véase la tabla II).

C) Cuantificación de los elementos químicos.

Se realiza con la ayuda de un ordenador acoplado al detector KEVEX. El procedimiento de rutina es como sigue:

— *Adquisición del espectro.*

Efectuada bajo las condiciones ya comentadas de 1500-3000 cuentas/segundo, 10-15% de tiempo muerto y 100 segundos de adquisición de cuentas.

— *Sustracción del fondo del espectro*

La experiencia de los firmantes ha demostrado que, en una primera fase, es conveniente realizar esta operación de forma manual. Para ello se seleccionan diversas posiciones en el fondo del espectro (de 7 a 10 puntos), interpolando el ordenador otras posiciones y obteniéndose finalmente una línea de fondo adecuada para ese espectro concreto.

Esta operación puede automatizarse si los distintos análisis previstos se realizan sobre muestras homogéneas o de composición química similar, mediante el establecimiento de un fondo standard que se ajusta al espectro de la partícula problema gracias a un proceso de normalización.

— *Selección de las ventanas*

Se trata de elegir de forma precisa los límites izquierdo y derecho (en KeV) del pico K<sub>α</sub> característico de cada elemento presente. En concreto, los intervalos considerados como los más adecuados vienen recogidos en la tabla III.

TABLA III

Na:	0.94-1.13	Ca:	3.53-3.86
Mg:	1.14-1.38	Ti:	4.40-4.63
Al:	1.39-1.61	Mn:	5.80-6.00
Si:	1.62-1.93	Fe:	6.28-6.59
K:	3.19-3.47		

Tabla III. Límites izquierdo y derecho (en KeV) de las ventanas seleccionadas para el cálculo de la fórmula mineralógica.

— *Medida de las áreas de los distintos picos*

Una vez fijadas las ventanas se procede a medir

sus áreas con la ayuda de un cursor.

Todo este proceso (sustracción del fondo, selección de ventanas y medida de áreas) puede realizarse de forma totalmente automática mediante la adaptación para cada caso del programa siguiente, realizado para silicatos:

RUN/EXE, SILICATO, PRO/ESC, I/L, 3, 1, NA, MG, AL, SI, K, CA, TI, MN, FE, REC/B AC, SILICATO, BAC/NOR, 2, AUTO, BAC/SUB, DEC/IN/TY/1, NA, 94, NA, 2, 1. 13, MG, 1, 1. 14, MG, 2, 1. 38, AL, 1, 1. 39, AL, 2, 1. 61, SI, 1, 1. 62, SI, 2,1. 93, K, 1, 3. 19, K, 2, 3. 47, CA, 1, 3. 53, CA, 2, 3. 86, TI, 1, 4. 40, TI, 2, 4. 63, MN, 1, 5. 80, MN, 2, 6 ,00, FE, 1, 6. 28, FE, 2, 6. 59.

7. SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA

El microanálisis mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión permite detectar un elemento si su concentración es superior al 0.3% en peso.

El error del método es del orden de ± 5% de la proporción molar para elementos con Z > 12 (Mg) y de ± 30% para el Na.

Esta técnica se revela como la más apropiada para el estudio analítico de los distintos componentes minerales de sedimentos, suelos y otros materiales no consolidados, que presentan generalmente tamaños de partícula inferior a 2 μ. Otras técnicas que poseen mejores límites de detección y sensibilidad, como es el caso de la microsonda electrónica (cf. Scott y Love, 1983), no garantizan resultados reproducibles en tales materiales, dado que su sonda mínima es del orden de 1 μ . De esta forma, la presencia de agregados minerales e intercrecimientos a pequeña escala no son detectados.

8. EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA FÓRMULA MINERALÓGICA.

La conversión de las cuentas correspondientes a ca-

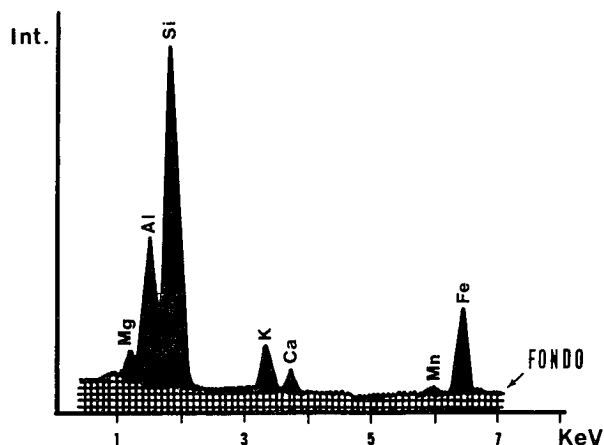


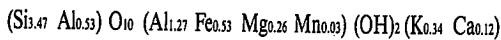
Fig. 6.-Espectro de una esmectita.  
Fig. 6.-Spectrum of a smectite.

Elemento	Cuentas medidas	Relación con Si	× Factor de prop.	× 3.467
Mg	412	0.0359	0.0736	0.26
Al	4998	0.4364	0.5193	1.80
Si	11452	1	1	3.47
K	1205	0.1052	0.0989	0.34
Ca	475	0.0415	0.0353	0.12
Mn	120	0.0105	0.0076	0.03
Fe 3+	2320	0.2026	0.1519	0.53
Total cargas positivas:			6.3455	

Número de cargas negativas teóricas en esmectitas: 22

Átomos de Si por media celdilla unidad:  $22/6.3455 = 3.467$

Fórmula calculada:



da elemento usando los factores de proporcionalidad calculados permite establecer la fórmula de minerales relativamente complejos desde el punto de vista químico. A modo de ejemplo, en la figura 6 se recoge el espectro de una esmectita, a partir del cual se ha determinado su fórmula estructural.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren mostrar su reconocimiento al Dr. Marcello Mellini, de la Universidad de Perugia (Italia), por las numerosas sugerencias realizadas. Igualmente, agradecemos al Dr. Fernando Nieto, de la Universidad de Granada, la revisión crítica del manuscrito.

### BIBLIOGRAFÍA

Champness, P.E., Cliff, G. y Lorimer, G.W. (1981): Quantitative analytical electron microscopy. *Bull. Mineral.*, 104: 236-240.

Chandler, J.A. (1977): *X-ray analysis in the Electron Microscope*. North Holland, Amsterdam.

Cliff, G. y Lorimer, G.W. (1975): The quantitative analysis of thin specimens. *Jour. Microsc.*, 103: 203-207.

Eberhart, J.P. y Tricky, R. (1972): Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultramicrotomie. *Jour. Microsc.*, 15, 111-120.

Faulner, R.G., Hopkins, T.C. y Norrgard, K. (1977): Improved spatial resolution microanalysis in a STEM. *X-ray Spectrom.*, 6: 73-79.

Golstein, J.I., Costley, J.L., Lorimer, G.W. y Reed, S.J.B. (1977): Quantitative X-ray analysis in the electron microscope. *Scanning Electron Microscopy*, 1: 315-324.

Goodhew, P.J. y Chescoe, D. (1980): Microanalysis in the Transmission Electron Microscope. *Micron*. 11: 153-181.

Gordon, W.A., Peacor, D.R., Brown, P.E., Essene, E.J. y Allard, L.F. (1981): Exsolution relationships in a clinopyroxene or average composition Ca0.43Mn0.69Mg0.82Si2O6: X-ray diffraction and analytical electron microscopy. *Amer. Mineral.*, 66: 127-141.

Hrun, J., Joy, D. y Goldstein, J. (1979): *Introduction to analytical electron microscopy*. Plenum Press, New York.

Isaacs, A.M., Brown, P.E., Valley, J.W., Essene, E.J. y Peacor, D.R. (1981): An analytical electron microscopic study of a pyroxene-amphibole intergrowth. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 77: 115-120.

Lorimer, G.W., Al Salman, S.A. y Cliff, J. (1977): *Development in electron microscopy and analysis*. Pub. The Institute of Physics, Bristol and London, 369 p.

Mellini, M. y Menechini, R. (1985): Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicate minerals. *Rendi. Soc. Ital. Miner. Petrol.*, 40: 261-266.

Schreiber, T.B. y Wims, A.M. (1981): A quantitative X-ray microanalysis thin-film method using K, L and M lines. *Ultramicroscopy*, 6, 323.

Scott, V.D. y Love, G. (1983): *Quantitative electron-probe microanalysis*. Ellis Horwood, Chichester, 345 pp.

Spurr, A.R. (1969): A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *Jour. Ultrastr. Res.*, 26: 31-3.

Williams, D.B. (1982): Practical electron microscopy in materials science: quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscope. *Norelco Rep.*, 29: 6-41.

Recibido 14 de noviembre 1988  
 Aceptado 17 de febrero 1989